

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-55069

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
7/004	5 0 3		7/004	5 0 3
7/033			7/033	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 14 頁)				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 14 頁)

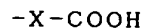
(21) 出願番号	特願平8-226175	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月9日	(72) 発明者	梶田 徹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	諏訪 充史 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	岩永 伸一郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 福沢 俊明

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 特に遠紫外線の露光により発生した酸の作用によって、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する現象を利用した化学増幅型レジストとして、遠紫外線に対する透明性が高く、かつ基板への接着性が優れた感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) 分子鎖の少なくとも一方の末端に下記構造式

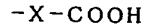


(式中、Xは $-R^1-$ 、 $-S-R^1-$ 、 $-NH-R^1-$  または $-O-R^1-$ で表される2価の基を示し、 $R^1$ は置換基を有することができる炭素数1~20の2価の炭化水素基を示す。)で表される基を有し、かつ酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂、および(B)感放射線性酸発生剤を含有する。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子鎖の少なくとも一方の末端に下記構造式



(式中、Xは $-R^1-$ 、 $-S-R^1-$ 、 $-NH-R^1-$ または $-O-R^1-$ で表される2価の基を示し、 $R^1$ は置換基を有することができる炭素数1~20の2価の炭化水素基を示す。)で表される基を有し、かつ酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、特にKrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザ等の遠紫外線を用いる微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではサブハーフミクロンオーダー(0.4 $\mu$ m以下)の微細加工を可能にするリソグラフィ技術の開発が進められており、近い将来には、サブクォーターミクロン(0.20 $\mu$ m以下)レベルの微細加工技術が必要になるとされている。サブクォーターミクロンレベルの微細加工を可能とするためには、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザが注目されている。このようなエキシマレーザによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発生剤との相互作用を利用した組成物(以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。)が数多く提案されている。このような化学増幅型感放射線性組成物として、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸の $\alpha$ -ブチルエステル基またはフェノールの $\alpha$ -ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する $\alpha$ -ブチルエステル基あるいは $\alpha$ -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物

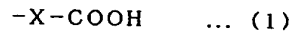
の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、芳香環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された放射線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部で細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られない等の問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、その次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込み等を行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、感放射線性樹脂組成物の放射線の透過率を高くすることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される(メタ)アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線の透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線の透過率に加えて、ドライエッチング耐性にも優れた化学増幅型感放射線性樹脂組成物の開発が望まれている。一方、遠紫外線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善させるためには、芳香環の代わりに脂環式基を導入する方法が知られており、例えば、特開平7-234511号公報には、脂環式基を有する(メタ)アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。ところで、感放射線性樹脂組成物におけるアルカリ溶解性は、解像度や現像性と関連する非常に重要なファクターであるが、該公報に開示されているような側鎖にカルボキシル基を有する樹脂の場合、アルカリ溶解性の制御を側鎖カルボキシル基の含有率によって行われているが、該樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物の現像性および基板への接着性が不十分であるという欠点があり、それらの改善が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特にKrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザに代表される遠紫外線の露光により発生した酸の作用によって、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する現象を利用した化学増幅型レジストとして、遠紫外線に対する透明性が高く、かつ基板への接着性が優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A) 分子鎖の少なくとも一方の末端に下記構造式(1)



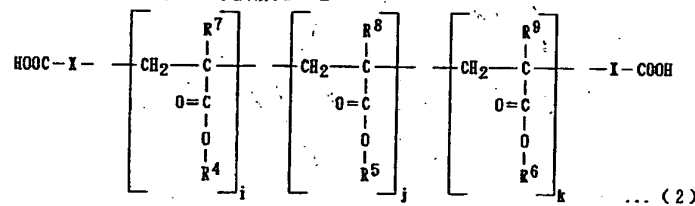
【構造式(1)において、Xは $-R^1-$ 、 $-S-R^1-$ 、 $-NH-R^1-$ または $-O-R^1-$ で表される2価の基を示し、 $R^1$ は置換基を有することができる炭素数1~20の2価の炭化水素基を示す。)で表される基を有し、かつ酸的作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂。および(B)感放射線性樹脂組成物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、により達成される。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。

#### 樹脂(A)

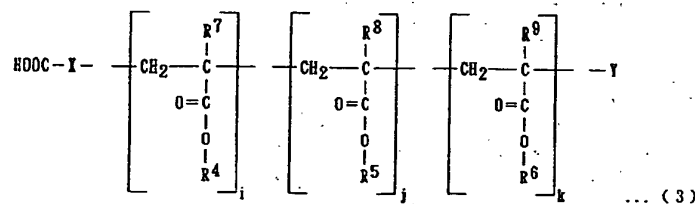
本発明の(A)成分である樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)は、その分子鎖の一方あるいは両方の末端に構造式(1)で表される基を有し、かつ酸的作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂からなる。このような樹脂(A)としては、例えば、構造式(1)で表される基と、酸、例えば露光によって発生する酸的作用によって解離して、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を生じる基とを有する樹脂を挙げることができる。樹脂(A)中のカルボキシル基は、分子鎖の側鎖に存在するカルボキシル基に比較して、アルカリ溶解速度に対する影響が大きく、カルボキシル基含有率のわずかな変化により、樹脂組成物のアルカリ溶解速度を制御することができる。しかも、樹脂中のカルボキシル基含有率と基板への接着性との間には密接な相関関係があり、樹脂中のカルボキシル基含有率を低減させることが、基板への接着性を向上させるために効果的である。その結果、その側鎖上のカルボキシル基を極力減少させた樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物が、化学増幅型レジストとして極めて優れた特性を有するものとなる。

【0006】構造式(1)において、 $R^1$ の炭素数1~2\*



【0009】

※ ※ 【化2】



\*0の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、2,3-ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基、i-プロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基等のアルキリデン基；1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘプチレン基、1,3-シクロヘプチレン基、1,4-シクロヘプチレン基等のシクロアルキレン基；1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、2,3-トリレン基、2,4-トリレン基、2,5-トリレン基、1,4-ナフチレン基等のアリーレン基；o-キシリレン基、m-キシリレン基、p-キシリレン基等のアラルキレン基等を挙げることができる。また、これらの炭化水素基に対する置換基としては、例えば、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-C(=O)R^2$  (式中、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキル基を示す。)、 $-OR^3$  (式中、 $R^3$ は炭素数1~4のアルキル基を示す。)等を挙げることができる。ここで、 $R^2$ または $R^3$ の炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。これらの置換基は、前記炭化水素基の適宜の位置に存在することができる。

【0007】本発明における樹脂(A)としては、下記式(2)で表される樹脂(以下、「樹脂(A1)」という。)および下記式(3)で表される樹脂(以下、「樹脂(A2)」という。)が好ましい。

【0008】

【化1】

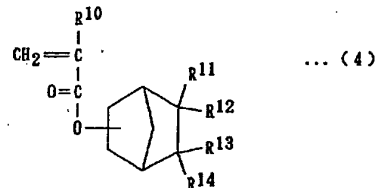
【0010】〔式(1)および式(2)において、R<sup>1</sup>は炭素数1~20の脂環式基またはこれらの基の置換誘導体を示し、R<sup>2</sup>は酸の作用により解離する炭素数1~10の酸解離性基を示し、R<sup>3</sup>はR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>以外の炭素数1~20のアルキル基またはこれらの基の置換誘導体を示し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は相互に独立に水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、Xは構造式(1)におけるXと同義であり、Yは重合開始反応あるいは重合停止反応に起因する残基(例えば、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換あるいは非置換の炭素数1~10のアルキル基等)を示し、i、jおよびkは繰返し単位数を示し、iおよびjは正の整数であり、kは0または正の整数である。]

式(1)および式(2)におけるR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それらの主鎖および/または側鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、けい素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を有することができ、またR<sup>3</sup>の置換アルキル基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、けい素原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を有することができる。樹脂(A1)および樹脂(A2)は、繰返し単位数iを有する脂環式基含有アクリレート系誘導体からなる繰返し単位(以下、「繰返し単位(I)」という。)および繰返し単位数jを有する酸解離性基含有アクリレート系誘導体からなる繰返し単位(以下、「繰返し単位(J)」という。)を必須の単位とし、場合により繰返し単位数kを有する他のアクリレート系誘導体からなる繰返し単位(以下、「繰返し単位(K)」という。)から構成される。但し、樹脂(A1)および樹脂(A2)における繰返し単位(I)、繰返し単位(J)および繰返し単位(K)はそれぞれ、各樹脂の分子鎖中にランダムに配置されていても、あるいは何れか1つ以上の繰返し単位が少なくとも部分的にブロック状に配置されていてもよく、各分子鎖末端に位置する-X-COOH基およびY基は、任意の繰返し単位に結合することができる。

【0011】以下、樹脂(A1)および樹脂(A2)について詳細に説明する。繰返し単位(I)を与える好ましい単量体としては、例えば、アダマンチル(メタ)アクリレート、アダマンチルメチル(メタ)アクリレート、メチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、下記式(4)

【0012】

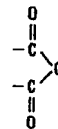
【化3】



【0013】〔式中、R<sup>10</sup>は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は相互に独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基、-CNまたは-COOR<sup>15</sup>(但し、R<sup>15</sup>は水素原子もしくは炭素数1~4のアルキル基を示す。)を示すか、あるいはR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>もしくはR<sup>13</sup>とが結合した

【0014】

【化4】



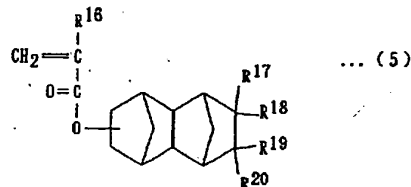
を示すか、あるいはR<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>もしくはR<sup>13</sup>とが結合した

【0015】

【化4】を示す。)で表されるビシクロ[2.2.1]ヘプチル(アルキル)アクリレート、下記式(5)

【0016】

【化5】



【0017】〔式中、R<sup>16</sup>は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>およびR<sup>20</sup>は相互に独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基、-CNまたは-COOR<sup>21</sup>(但し、R<sup>21</sup>は水素原子もしくは炭素数1~4のアルキル基を示す。)を示すか、あるいはR<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>もしくはR<sup>18</sup>とが結合した

【0018】

【化4】を示すか、あるいはR<sup>18</sup>とR<sup>19</sup>もしくはR<sup>19</sup>とが結合した

【0019】

【化4】を示す。)で表されるテトラシクロデシル(アルキル)アクリレート等を挙げることができる。【0020】前記式(4)で表される単量体の具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル(メタ)アクリレート、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプチル(メタ)アクリレート、5-メチルビシクロ[2.2.

1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-カルボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-n-プロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-イソプロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-n-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-sec-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-シクロヘキシルオキシカルボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-n-プロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-イソプロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-n-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-sec-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5-メチル-5-シクロヘキシルオキシカルボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジシアノビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジカルボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジ (メトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジ (エトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジ (n-プロポキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジ (イソプロポキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジ (n-ブトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジ (sec-ブトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジ (t-ブトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジ (シクロヘキシルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘブチル (メタ) アクリレート、5, 6-ジカルボキシビシクロ [2. 2. 1]

ヘブチル (メタ) アクリレートアンハイドライド等を挙げることができる。

【0021】また、前記式 (5) で表される単量体の具体例としては、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-カルボキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-sec-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-n-ベンチルオキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8-メチル-8-イソベンチルオキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレート、8, 9-ジカルボキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデシル (メタ) アクリレートアンハイドライド等を挙げることができる。これらの繰返し単位 (I) を与える単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0022】次に、繰返し単位 (J) を与える好ましい単量体としては、例えば、テトラヒドロピラニル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフランニル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、3-オキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート、メトキシメチル (メタ) アクリレート、エトキシメチル (メタ) アクリレート、メチルチオメチル (メタ) アクリレート、エチルチオメチル (メタ) アクリレート、メトキシエトキシ (メタ) アクリレート、エトキシエトキシ (メタ) アクリレート、シクロペンチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、S-t-ブチル (メタ) アクリレート、S-シクロペンチル (メタ) アクリレート、S-シクロヘキシル (メタ) アクリレ-

ト、イソボルニル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの繰返し単位(J)を与える単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0023】さらに、繰返し単位(K)を与える好ましい単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル、ラウリル(メタ)アクリレート、n-トリデシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの繰返し単位(K)を与える単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0024】樹脂(A1)および樹脂(A2)における $i/(i+j+k)$ 、 $j/(i+j+k)$ および $k/(i+j+k)$ の範囲は、図1の三角座標の太実線で囲われた領域(但し、境界線上を含む。)が好ましく、さらに好ましい範囲は、一点鎖線で囲われた領域(但し、境界線上を含む。)である。即ち、繰返し単位(I)の好ましい含有率( $i/(i+j+k)$ )は、30~70モル%、より好ましくは40~60モル%である。繰返し単位(I)の含有率が30モル%未満では、レジストとしてのドライエッチング耐性が低下する傾向があり、一方70モル%を超えると、樹脂組成物のアルカリ溶解速度が遅くなり、露光部のアルカリ現像性が低下する傾向がある。また、繰返し単位(J)の好ましい含有率 \*

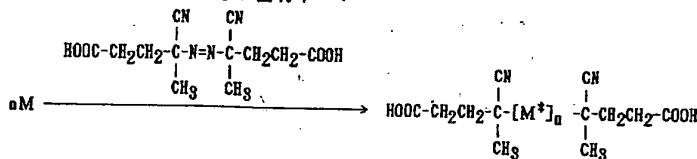
$(j/(i+j+k))$ は、10~60モル%、より好ましくは20~50モル%である。繰返し単位(J)の含有率が10モル%未満では、露光部と未露光部とのアルカリ溶解速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向があり、一方60モル%を超えると、酸解離性基が多すぎて、感度が低下する傾向がある。樹脂(A1)および樹脂(A2)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求めたポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、好ましくは3,000~100,000、さらに好ましくは5,000~50,000である。樹脂(1)および樹脂(A2)のMwが3,000未満では、露光部と未露光部とのアルカリ溶解速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、露光部のアルカリ溶解速度が低くなって、感度が低下する傾向がある。また、樹脂(A1)および樹脂(A2)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求めたMwとポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比( $Mw/Mn$ )は、好ましくは1~6、さらに好ましくは1~4である。樹脂(A1)および樹脂(A2)のMw/Mnが1~6の範囲外の場合には、現像性および解像度が低下する傾向がある。

【0025】樹脂(A1)および樹脂(A2)は、繰返し単位(I)を与える単量体と繰返し単位(J)を与える単量体とを、場合により繰返し単位(K)を与える単量体とともに、ラジカル重合、アニオン重合、グループトランスファー重合(GTP)等により共重合することによって製造することができる。樹脂(A1)および樹脂(A2)の製造例としては、例えば、下記(イ)~(チ)の方法を挙げることができる。但し、(イ)~(チ)の方法における下記反応例において、Mは繰返し単位(I)~(K)を与える任意の単量体を意味し、M<sup>+</sup>は単量体Mからなる繰返し単位を意味し、nはMおよびM<sup>+</sup>の数を表わす整数である。

(イ) 1) -X-COOH基を有するラジカル開始剤を用いて共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0026】

【化6】



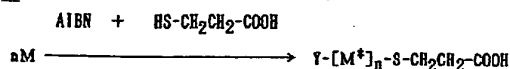
【0027】(ロ) 1) -X-COOH基を有する連鎖移動剤の存在下でラジカル共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0028】

【化7】

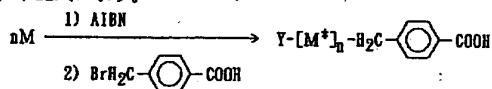
11

12



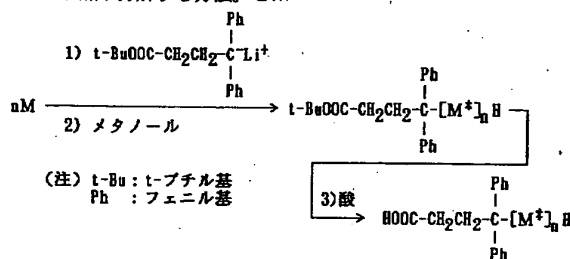
(注) AIBN: 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル  
Y: AIBN残基

【0029】(ハ) ラジカル共重合において、1) -X-CO \* 【0030】  
α基を有するラジカル停止剤を適宜の重合段階で添加す 【化8】  
る方法。この方法の反応例を、下記式に示す。 \*



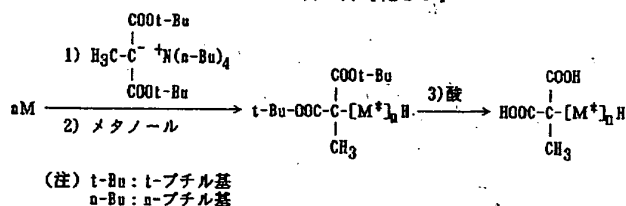
(注) AIBN: 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル  
Y: AIBN残基

【0031】(ニ) 1) -X-COOR' 基 (但し、R'はt-ブ ※の方法の反応例を、下記式に示す。  
チル基等の加水分解可能な基を示す。) を有するアニオン 【0032】  
重合開始剤を用いて共重合したのち、2) アルコールで 【化9】  
重合停止させ、次いで3) 酸により加水分解する方法。こ※

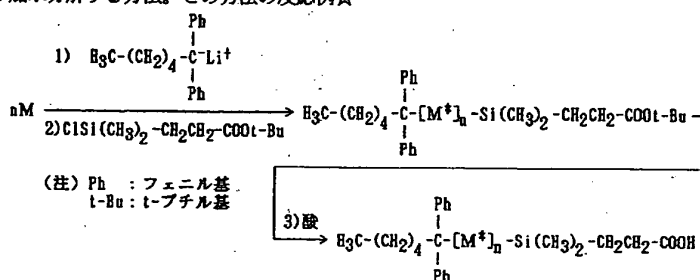


【0033】

★ ★ 【化10】

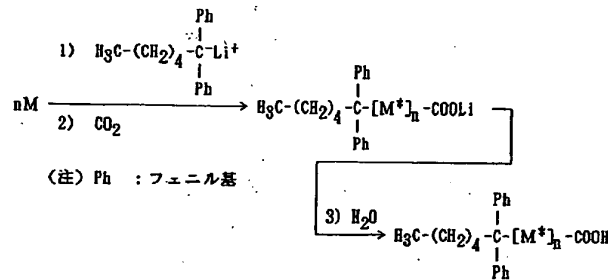


【0034】(ホ) 1) アニオン共重合したのち、2) -X- ☆を、下記式に示す。  
COOR' 基 (但し、R'はt-ブチル基等の加水分解可能な 【0035】  
基を示す。) を有する重合停止剤により重合停止させ、 【化11】  
次いで3) 酸により加水分解する方法。この方法の反応例☆



【0036】(ヘ) 1) アニオン共重合したのち、2) 二酸 50 化炭素により重合停止させ、次いで3) 加水分解する方

法。この方法の反応例を、下記式に示す。  
【0037】



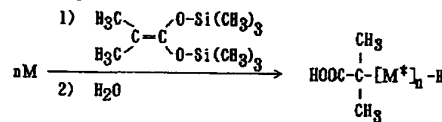
\*【化12】

\*

【0038】(ト) グループトランスファー重合 (GTP) において、1) 2つの水酸基をトリアルキルシリル基で保護したエノレート開始剤を用いて共重合したのち、2) 加水分解する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0039】

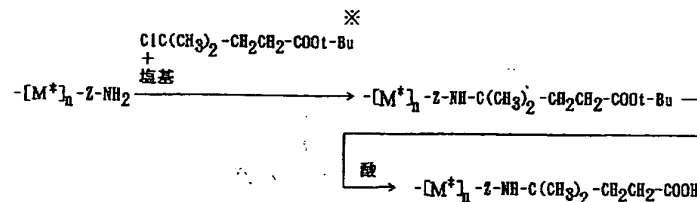
【化13】



※【0040】(チ) 樹脂分子鎖の末端に有する修飾可能な官能基 (例えば、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$  等) を利用して、高分子反応により  $-\text{X}-\text{COOH}$  基を導入する方法。この方法の反応例を、下記式 (但し、Zは適宜の2価の基を示す。) に示す。

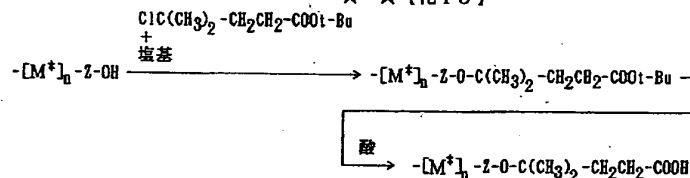
【0041】

【化14】



【0042】

★ ★【化15】



【0043】前記(イ)～(チ)の方法のいずれであっても、本発明の感放射線性樹脂組成物の性能に優劣はない。また本発明においては、樹脂(A)に  $-\text{X}-\text{COOH}$  基を導入する方法は、該基が分子鎖末端に存在する限りでは特に限定されるものではなく、前記(イ)～(チ)以外の方法を採用することもできる。

【0044】感放射線性酸発生剤

本発明において使用される感放射線性酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この酸の作用によって、樹脂(A)に存在する特定の基が解離し、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成することができ

る。このような感放射線性酸発生剤としては、特開昭60-115932号公報、特開昭60-37549号公報、特開昭60-52845号公報、特開昭63-292128号公報、特開平1-293339号公報等に表示されている化合物、例えば、①オニウム塩、②ハロゲン含有化合物、③ジアゾケトン化合物、④スルホン化合物、⑤スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの感放射線性酸発生剤の具体例としては、下記に示すものを挙げることができる。

①オニウム塩

オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニ



ウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、4-ヒドロキシナフチルジメチルスルホニウムトリフレート等を挙げることができる。

#### ②ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン等を挙げることができる。

#### ③ジアゾケトン化合物

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいジアゾケトンの具体例としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

#### ④スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

#### ⑤スルホン酸化合物

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフレート、ニトロベンジル-9, 10-ジオキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、*N*-ヒドロキシスクシンイミドトリフレート、1, 8-ナフタレンジカルボキシミドトリフレート等を挙げることができる。これらの感放射線性酸発生剤のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、1-(ナフチルアセトメチル)チオラニウムトリフレート、4-ヒドロキシナフチルジメチルスルホニウムトリフレート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、*N*-ヒドロキシスクシンイミドトリフレート、1, 8-ナフタレンジカルボキシミドトリフレート等が好ましい。

前記感放射線性酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。感放射線性酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。感放射線性酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下し、また10重量部を超えると、放射線の透過率が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0045】さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物は、感放射線性酸発生剤から発生する酸に対してルイス塩基として作用する化合物(以下、「ルイス塩基化合物」という。)を添加することにより、レジストパターンの側壁の垂直性をより効果的に改善することができる。このようなルイス塩基化合物としては、例えば、含窒素塩基性化合物、含窒素塩基性化合物の塩類、カルボン酸類、アルコール類等を挙げることができるが、含窒素塩基性化合物が好ましい。前記含窒素塩基性化合物の具体例としては、トリエチルアミン、トリ*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ*n*-ブチルアミン、トリ*n*-ヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリフェニルアミン、アニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレ

ンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリジン、ピペリジン等のアミン化合物；イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール等のイミダゾール化合物；ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、アクリジン等のピリジン化合物；プリン、1, 3, 5-トリアジン、トリフェニル-1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ウラゾール等の他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。これらの含窒素塩基性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ルイス塩基化合物の使用量は、感放射線性酸発生剤1モルに対して、通常、1モル以下、好ましくは0.05~1モルである。ルイス塩基化合物の使用量が1モルを超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

【0046】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、各種添加剤をさらに添加することができる。このような添加剤としては、例えば、塗布性、現像性を改良する作用を示す界面活性剤を挙げることができる。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、市販品として、例えば、KP341（以上、信越化学工業製）、ポリフロ-No. 75、同No. 95（以上、共栄社油脂化学工業製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、新秋田化成製）、メガファックスF171、同F173（以上、大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（以上、旭硝子製）等を挙げることができる。界面活性剤の使用量は、樹脂（A）および感放射線性酸発生剤の合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。また、その他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0047】本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂（A）および感放射線性酸発生剤を必須の構成成分とし、必要に応じてルイス塩基化合物および各種添加剤を含有するが、その使用に際しては、全固形分の濃度が、例えば5~50重量%となるように、溶剤に溶解したのち、通常、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前

記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を1種以上併用することができる。

#### 【0048】レジストパターン形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予めブレイクを行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される

放射線としては、好ましくはKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）等の遠紫外線が使用される。本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行うことが好ましい。この露光後ベークにより、樹脂（A）中に含有される酸解離性基の解離、即ちカルボキシル基の生成反応が、レジスト被膜内で円滑に進行する。その加熱温度は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。本発明の感放射線性樹脂組成物に対する現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。このアルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、未露光部も現像液に溶解するおそれがあり、好ましくない。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶剤を添加することもできる。前記有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチル-2-シクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、N,N-ジメチルホルムアミド等を挙げることが

きる。これらの有機溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。有機溶剤の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。有機溶剤の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下し、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0049】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例における露光は、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.55、露光波長：193μm）または（株）ニコン製KrFエキシマレーザーステップャーNSR-EX8A（レンズ開口数0.50、露光波長：248μm）により行った。また、実施例および比較例における各測定は、下記の要領で行った。

#### MwおよびMw/Mn

東ソ（株）製GPCカラム（G2000H<sub>8</sub> 2本、G3000H<sub>8</sub> 1本、G4000H<sub>8</sub> 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

#### 基板接着性

現像後、水洗して乾燥して形成した線幅0.30μmのポジ型ライン・アンド・スペースパターン（1L1S）について、電子顕微鏡によりパターンの剥がれ具合等を観察し、基板への接着性に問題が認められないとき“良好”とし、基板への接着性に問題が認められたとき“不良”とした。

#### 放射線透過率

感放射線性樹脂組成物を石英ガラス上にスピンコートにより塗布した膜厚1.0μmのレジスト被膜について、露光にArFエキシマレーザーを用いる場合は波長193nmにおける吸光度から、あるいは露光にKrFエキシマレーザーを用いる場合は波長248nmにおける吸光度から、透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

#### 感度

各組成物溶液を、シリコンウエハー上にスピンコートにより塗布したのち、110℃に保持したホットプレート上で、1分間ベークを行って、膜厚0.6μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、マスクパターンを介して露光した。次いで、90℃に保持したホットプレート上で、1分間露光後ベークを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロ

キシド水溶液により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。このとき、線幅0.35μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の幅に生成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

#### 解像度

最適露光量で露光したときに解像されている最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

#### 現像性

スクラムや現像残りの程度を、走査型電子顕微鏡で観察した。

#### 【0050】合成例1

トリシクロデカニルアクリレート11.46g(0.0555モル)、テトラヒドロピラニルアクリレート6.94g(0.0444モル)および2-ヒドロキシプロピルメタクリレート6.94g(0.0111モル)を、テトラヒドロフラン70gに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として純度75重量%の4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)0.4g( $1.9 \times 10^{-3}$ モル)を溶解し、溶液温度を70℃に上げてラジカル重合を行った。重合後、反応溶液を室温に冷却したのち、ヘキサン2リットル中に注いで、ポリマーを再凝集沈殿させ、沈殿物をろ過した。さらに、沈殿物をテトラヒドロフラン50gに再溶解させ、ヘキサン2リットルにより再凝集沈殿させる操作を、2回繰り返したのち、減圧下45℃で12時間乾燥して、 $M_w = 16,000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$ の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂(A-1)とする。

#### 【0051】合成例2

トリシクロデカニルアクリレート11.46g(0.0555モル)、テトラヒドロピラニルアクリレート6.94g(0.0444モル)および2-ヒドロキシプロピルメタクリレート6.94g(0.0111モル)を、テトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として純度75重量%の4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)0.4g( $1.9 \times 10^{-3}$ モル)を溶解したのち、合成例1と同様にして、 $M_w = 30,000$ 、 $M_w/M_n = 3.3$ の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂(A-2)とする。

#### 【0052】合成例3

トリシクロデカニルアクリレート12.15g(0.0589モル)、テトラヒドロピラニルアクリレート5.51g(0.0352モル)およびメチルメタクリレート2.36g(0.0236モル)を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート50gと水50gとの混合溶剤に溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として純度75重量%の4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)0.4g( $1.9 \times 10^{-3}$ モル)を溶解したのち、合成例1と同様にして、 $M_w = 23$ 、

000、 $M_w/M_n = 1.8$ の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂(A-3)とする。

#### 【0053】合成例4

トリシクロデカニルアクリレート12.15g(0.0589モル)、*t*-ブチルメタクリレート5.51g(0.0387モル)およびメチルメタクリレート2.36g(0.0236モル)を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート50gに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として純度75重量%の4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)0.4g( $1.9 \times 10^{-3}$ モル)および連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.1g( $9.42 \times 10^{-4}$ モル)を溶解したのち、合成例1と同様にして、 $M_w = 15,000$ 、 $M_w/M_n = 2.7$ の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂(A-4)とする。

#### 【0054】比較合成例1

トリシクロデカニルアクリレート12.15g(0.0589モル)、*t*-ブチルメタクリレート5.51g(0.0387モル)およびメチルメタクリレート2.36g(0.0236モル)を、テトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として4,4'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.4g( $2.44 \times 10^{-3}$ モル)を溶解したのち、合成例1と同様にして、 $M_w = 27,000$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂(a-1)とする。

#### 【0055】比較合成例2

トリシクロデカニルアクリレート12.15g(0.0589モル)、*t*-ブチルメタクリレート5.51g(0.0387モル)およびメタクリル酸2.03g(0.0236モル)を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート50gに溶解して均一溶液とした。この溶液に、重合開始剤として4,4'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.4g( $2.44 \times 10^{-3}$ モル)を溶解したのち、合成例1と同様にして、 $M_w = 26,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ の白色ポリマーを得た。このポリマーを、樹脂(a-2)とする。

#### 【0056】

#### 【実施例】

#### 40 実施例1~4および比較例1~2

合成例1~4および比較合成例1~2で得た各樹脂に、下記する感放射線性酸発生剤、ルイス塩基化合物および溶剤を混合して、均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、表1(部は、重量に基づく。)に示す組成物溶液を調製した。得られた各組成物溶液について、ArFエキシマレーザまたはKrFエキシマレーザにより露光して、各種評価を行った。評価結果を、表2に示す。

#### 感放射線性酸発生剤

50 (B-1) シクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシ

ル)スルホニウムトリフレート

(B-2) トリフルオロメタンスルホニルピシクロ[  
2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ  
ミド

(B-3) 1, 8-ナフタレンジカルボキシミドトリ  
フレート

ルイス塩基化合物

(C-1) トリ-n-ブチルアミン

\* (C-2) 2-ヒドロキシピリジン

溶剤

(D-1) 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

(D-2) 酢酸n-ブチル

(D-3) 3-エトキシプロピオン酸エチル

[0057]

[表1]

\*

表 1

例	樹脂 (部)	分子鎖の末端基	感放射線性 酸発生剤 (部)	ルイス塩基 化合物 (部)	溶剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	$-C(CN)(CH_3)-CH_2CH_2-COOH$	B-1 (3)	C-1 (0.03)	D-1/D-3 (235)/(235)
実施例 2	A-2 (100)	同上	B-2 (3)	C-1 (0.03)	D-1/D-2 (408)/(175)
実施例 3	A-3 (100)	同上	B-2 (3)	C-2 (0.03)	D-1/D-3 (235)/(235)
実施例 4	A-4 (100)	同上	B-3 (3)	C-1 (0.03)	D-1/D-2 (329)/(141)
比較例 1	a-1 (100)	$-C(CN)(CH_3)-CH_3$	B-1 (3)	C-1 (0.03)	D-1/D-3 (270)/(270)
比較例 2	a-2 (100)	同上	B-3 (3)	C-1 (0.03)	D-1/D-2 (378)/(162)

[0058]

※ ※ [表2]

表 2

例	露光放射線	基板接着性	放射線透過率 (%)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度	現像性
実施例 1	ArF エキシ マレーザ	良 好	70	15	0.24	良 好
実施例 2	同上	良 好	63	18	0.22	良 好
実施例 3	同上	良 好	60	20	0.24	良 好
実施例 4	ArF エキシ マレーザ	良 好	57	22	0.24	良 好
比較例 1	ArF エキシ マレーザ	不 良	70	13	0.35	不 良
比較例 2	ArF エキシ マレーザ	不 良	58	18	0.35	不 良

[0059]

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に遠紫外線に対する透明性が高く、かつ基板との接着性に優れ、しかも感度、解像度、現像性等にも優れている。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に遠紫外線を用いる化学増幅型レジストとして、今後ますます

す微細化が進行するとみられる集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】樹脂 (A1) および樹脂 (A2) における  $i/(i+j+k)$ 、 $j/(i+j+k)$  および  $k/(i+j+k)$  の好ましい範囲を示す図である。

(14)

特開平10-55069

【図1】

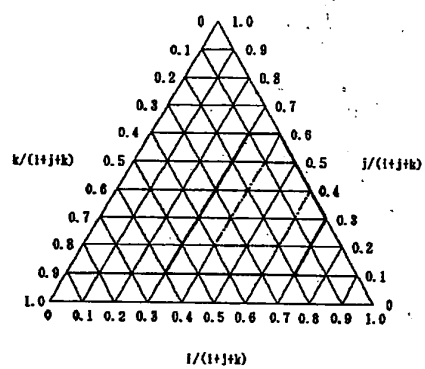


図 1

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成14年9月25日(2002.9.25)

【公開番号】特開平10-55069

【公開日】平成10年2月24日(1998.2.24)

【年通号数】公開特許公報10-551

【出願番号】特願平8-226175

【国際特許分類第7版】

G03F 7/039 501

7/004 503

7/033

H01L 21/027

【F1】

G03F 7/039 501

7/004 503

7/033

H01L 21/30 502 R

【手続補正書】

【提出日】平成14年7月9日(2002.7.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】以下、樹脂(A1)および樹脂(A2)について詳細に説明する。繰返し単位(1)を与える好ましい単量体としては、例えば、アダマンチル(メタ)アクリレート、アダマンチルメチル(メタ)アクリレート、メチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、下記式(4)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

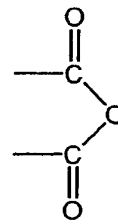
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【化4】



を示す。)で表されるビスクロ[2,2,1]ヘプチル(アルキル)アクリレート、下記式(5)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

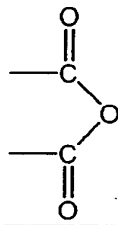
【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】

【化4】



を示すか、あるいはR<sup>1</sup>\*とR<sup>1</sup>\*もしくはR<sup>2</sup>\*とが結合した

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

特開平10-55069

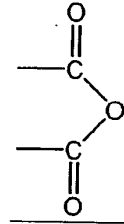
【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【化4】

を示す。)で表されるテトラシクロデシル(アルキル)アクリレート等を挙げることができる。





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**